

# 两种发酵方式的刺梨果醋品质与风味差异比较

李春燕<sup>1,2</sup>, 王瑜<sup>1,2\*</sup>, 李立郎<sup>1,2</sup>, 杨莹<sup>1,2</sup>, 文永岚<sup>2,3</sup>, 杨小生<sup>1,2</sup>, 杨娟<sup>1,2</sup>

(1. 贵州省天然产物研究中心, 贵州贵阳 550014) (2. 贵州医科大学省部共建药用植物功效与利用国家重点实验室, 贵州贵阳 550014) (3. 贵州中医药大学药学院, 贵州贵阳 550025)

**摘要:** 以刺梨原汁为试材, 采用混菌固定化发酵和传统发酵两种方式制备刺梨果醋, 并对比分析刺梨原汁 (CLYZ)、刺梨混菌固定化发酵果醋 (GDHFJ)、刺梨传统发酵果醋 (CTFJ) 的功效成分、抗氧化活性和香气成分。结果表明: 相较于 CLYZ, GDHFJ 的维生素 C、总黄酮、总三萜和总酚含量分别降低 8.77%、1.52%、24.88%、4.47%, CTFJ 的分别降低 27.82%、22.77%、45.27%、35.87%, CTFJ 损失更大; DPPH、-OH、SOD 活力大小为 GDHFJ>CLYZ>CTFJ, 相较于 CLYZ, GDHFJ 的 DPPH、-OH、SOD 活性增强, CTFJ 的活性降低; GDHFJ、CTFJ、CLYZ 中分别鉴定出 73、103、62 种挥发性成分, 说明刺梨原汁经发酵后风味更为丰富; CLYZ 中含量最高的是醇类, GDHFJ 和 CTFJ 中含量最高的是酸类, 其次为醇类; GDHFJ、CTFJ、CLYZ 的关键风味化合物分别为 21、26、9 种, 共有的 4 种, 分别是壬醛、乙酸异戊酯、苯乙醇、异戊醇; PCA-X 分析显示, GDHFJ 与 CLYZ 的距离小于 CTFJ 与 CLYZ 的距离, 说明 GDHFJ 与 CLYZ 的风味物质组成差异更小。研究表明, 综合功能成分、抗氧化活性和风味物质分析, GDHFJ 更能保持刺梨原汁的功效、抗氧化活性和风味。

**关键词:** 刺梨果醋; 混菌固定化发酵; 风味物质, 营养品质

文章编号: 1673-9078(2024)11-332-344

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.11.1225

## Comparison on the Quality and Flavor of *Rosa roxbunghii* Vinegar Prepared by Two Fermentation Methods

LI Chunyan<sup>1,2</sup>, WANG Yu<sup>1,2\*</sup>, LI Lilang<sup>1,2</sup>, YANG Ying<sup>1,2</sup>, WEN Yonglan<sup>2,3</sup>, YANG Xiaosheng<sup>1,2</sup>, YANG Juan<sup>1,2</sup>

(1. Natural Products Research Center of Guizhou Province, Guiyang 550014, China) (2. State Key Laboratory of Medicinal Plant Efficacy and Utilization, Guiyang Medical University, Guiyang 550014, China) (3. Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** *Rosa roxbunghii* vinegar was prepared by mixed bacteria immobilized fermentation or traditional fermentation using *Rosa roxbunghii* juice as the test material. The functional components, antioxidant activities and aroma components of the initial *Rosa roxbunghii* juice (CLYZ), *Rosa roxbunghii* vinegar prepared by mixed bacteria immobilized fermentation (GDHFJ) and *Rosa roxbunghii* vinegar prepared by traditional fermentation (CTFJ) were compared and analyzed. The results showed that compared with CLYZ, the contents of vitamin C, total flavonoids, total triterpenoids and total phenols in GDHFJ decreased by 8.77%, 1.52%, 24.88% and 4.47%, respectively, whilst these contents of CTFJ

引文格式:

李春燕, 王瑜, 李立郎, 等. 两种发酵方式的刺梨果醋品质与风味差异比较 [J]. 现代食品科技, 2024, 40(11): 332-344.

LI Chunyan, WANG Yu, LI Lilang, et al. Comparison on the quality and flavor of *Rosa roxbunghii* vinegar prepared by two fermentation methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(11): 332-344.

收稿日期: 2023-10-13

基金项目: 贵州省科技成果应用及产业化项目 (黔科合成果 [2022] 一般 225)

作者简介: 李春燕 (1989-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 食品与药品分析, E-mail: 1251585306@qq.com

通讯作者: 王瑜 (1987-), 男, 硕士, 副研究员, 研究方向: 药食用资源研究与利用, E-mail: wang\_yu@gmc.edu.cn

decreased by 27.82%, 22.77%, 45.27% and 35.87%, respectively, with a greater loss occurring with CTFJ. The activities of DPPH, -OH and SOD were in the order of GDHFJ>CLYZ>CTFJ. Compared with CLYZ, the activities of DPPH, -OH and SOD increased in GDHFJ, whilst these activities of CTFJ decreased. Also, 73, 103 and 62 volatile components were identified in GDHFJ, CTFJ and CLYZ, respectively, indicating that the flavor of *Rosa roxburghii* juice became richer after fermentation. The highest content in CLYZ was alcohol, whilst the highest content in GDHFJ or CTFJ was acid, followed by alcohol. The number of the key flavor compounds in GDHFJ, CTFJ and CLYZ were 21, 26 and 9, respectively, with 4 being the common key flavor compounds (nonanal, isoamyl acetate, phenethyl alcohol and isoamyl alcohol). The PCA-X analysis showed that the distance between GDHFJ and CLYZ was smaller than that between CTFJ and CLYZ, indicating that the difference in flavor components between GDHFJ and CLYZ were smaller. Conclusion: The analysis results of functional components, antioxidant activity and flavor substances showed that the efficacy, antioxidant activity and flavor of the initial *Rosa roxburghii* juice can be better maintained by GDHFJ.

**Key words:** *Rosa roxburghii* vinegar; mixed bacteria immobilized fermentation; flavor substance; nutritional quality

刺梨 (*Rosa roxburghii*) 是蔷薇科植物缫丝花的黄色果实, 富含维生素 C<sup>[1]</sup>(Vc)、多酚<sup>[2]</sup>、三萜<sup>[3]</sup>、多糖<sup>[4]</sup>等活性成分, 被称为“维 C 之王”。刺梨作为药食两用资源, 营养价值一直备受瞩目。据研究, 刺梨具有抗氧化<sup>[1]</sup>、抗肿瘤<sup>[5]</sup>、健胃<sup>[6]</sup>、降血脂<sup>[7]</sup>等多种功效。

传统刺梨果醋<sup>[8-10]</sup>是以刺梨为发酵底物, 通过酵母菌与醋酸菌两步菌种发酵而成的保健饮品, 成品富含多种酯类和酸类<sup>[9,11]</sup>等挥发性成分; 口感酸甜, 风味独特, 具有消食健脾、缓解疲劳, 调节体内酸碱平衡, 补充人体代谢消耗、清热解暑的保健功效; 刺梨混菌固定化发酵果醋是以刺梨为发酵底物, 通过酵母菌、乳酸菌、醋酸菌一步菌种发酵而成, 产品集合了酵素与果醋的特质, 不仅具有果醋的风味, 而且含有多种有机酸、益生菌及酶等活性成分, 能改善刺梨酸涩的不良风味, 增加刺梨的功能保健作用。目前, 酿醋过程中引入乳酸菌已有一些相关的文献报道, 荣智兴<sup>[12]</sup>、石媛媛<sup>[13]</sup>、胡萍<sup>[14]</sup>、张珺等<sup>[15]</sup>在酿造蓝莓果醋、刺梨果醋中采用两步菌种发酵法引入了乳酸菌, 结果最终产品有机酸含量增高、风味物质增多。然而目前的研究均为两步发酵法引入乳酸菌, 主要集中在发酵工艺研究及引入乳酸菌后对最终果醋有机酸和香气成分的影响。本文拟采用酵母菌、醋酸杆菌、乳酸菌一步菌种发酵法对刺梨原汁进行混菌固定化果醋发酵, 并与传统刺梨果醋发酵方法进行比较, 通过对刺梨原汁、刺梨混菌固定化发酵果醋、刺梨传统发酵果醋功效成分(维生素 C、总黄酮、总三萜、总酚)、抗氧化活性(DPPH、-OH 和 SOD)、香气成分进行分析, 探究

三者的差异, 为刺梨果醋发酵方法的开发提供一定的理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与设备

#### 1.1.1 主要材料与试剂

刺梨, 采自贵州省黔南州: 贵州赛斯刺梨大健康产业有限公司提供(成熟糖度为 7.5 °Brix); 酵母菌属安琪黄酒高活性干酵母: 安琪酵母股份有限公司; 乳杆菌属植物乳杆菌 nbk-BC299: 诺佰克(武汉)生物科技有限公司; 醋酸杆菌属 AS1.41 沪酿 1.01 醋酸杆菌: 沂水锦润生物科技有限公司; DPPH、-OH、SOD 试剂盒: 索莱宝生物科技有限公司; 维生素 C 对照品、齐墩果酸对照品、芦丁对照品、没食子酸对照品, 纯度均>98%; 成都植标化纯生物技术有限公司; 环己酮(C12256407)、壬酸甲酯(C12348549), 纯度均>99%; 麦克林试剂公司。

#### 1.1.2 主要设备

SKG-PB-936 打浆机, 上海达瑞宝公司; Cary 60UV-VIS 分光光度计、HP6890/5975C 气质联用仪、HP-5MS 石英毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm), 美国安捷伦公司; SAAB-57348-U 固相微萃取装置(2 cm-50/30 μm DVB/CAR/PDMS), Supelco 公司; GXZ-9420MBE 烘箱、BZF-50 干燥箱, 上海博迅实业有限公司; Millipore-0026 纯水机, Millipore 公司; BS-210S 电子天平, 北京赛多利斯仪器有限公司; Varioskan LUX 酶标仪, Thermo Fisher 公司。

## 1.2 刺梨混菌固定化发酵果醋与刺梨传统发酵果醋的制备

### 1.2.1 刺梨混菌固定化发酵果醋 (GDHFJ) 样品制备

工艺流程如下:

刺梨果实→清洗→破碎→接种→发酵→过滤→成品

清洗: 挑选品质优良的刺梨果实, 用清水清洗干净后晾干、称重。

破碎: 破碎后按照质量分数 1:3 的比例加水备用。

接种: 将混合菌种<sup>[16]</sup>(酵母菌:植物乳杆菌:醋酸杆菌的质量比为 1:1:1) 使用温水活化后, 按照 0.02% 的质量比添加, 搅拌均匀后移至发酵间。

发酵: 按质量比添加 10% 的蔗糖, 在 (25±2) °C 恒温下有氧发酵 20 d, 期间每隔 3 d 搅拌一次, 待固形物含量为 7%~8%, pH 值为 (4±0.2) 完成发酵, 取上清液用于试验研究。

### 1.2.2 刺梨传统发酵果醋 (CTFJ) 样品制备

工艺流程如下:

刺梨果实→清洗→破碎→接种 1 (酵母菌) →发酵 1 →接种 2 (醋酸杆菌) →发酵 2 →过滤→成品

清洗: 挑选品质优良的刺梨果实, 用清水清洗干净后晾干、称重。

破碎: 破碎后按照质量分数 1:3 的比例加水备用。

接种 1: 将酵母菌使用温水活化后, 按照 0.02% 的质量比添加, 搅拌均匀后移至发酵间。

发酵 1: 按质量比添加 10% (m/m) 的蔗糖, 在 (25±2) °C 恒温下无氧发酵。

接种 2: 待发酵至 7~8 个酒精度时, 按照 0.02% 的质量比接种醋酸杆菌, 搅拌均匀后移至发酵间。

发酵 2: 在 (25±2) °C 恒温下有氧发酵, 期间每隔 3 d 搅拌一次, 待固形物含量为 7%~8%, pH 值为 (4±0.2) 完成发酵, 取上清液用于试验研究。

## 1.3 检测方法

### 1.3.1 功能成分测定方法

维生素 C 含量检测参考文献<sup>[17]</sup>: 将 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 滤液分别稀释 1 000 倍, 以维生素 C 为对照品绘制标准曲线, 使用 UV-VIS 计于最大吸收波长 267 nm 处测定吸光度, 将所得吸光度代入标准曲线计算样品中维生素 C 含量。

总三萜含量检测参考文献<sup>[18]</sup>: 分别精密吸取 1 mL CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 于 50 mL 容量瓶中, 加

入无水乙醇定容, 超声 1 h 进行提取, 超声结束后, 混匀, 即得供试液。分别精密吸取 1 mL 供试液于比色管中, 水浴挥干比色管, 加入 5% 香草醛-冰醋酸混合溶液 0.1 mL, 继续加入高氯酸溶液 0.8 mL, 于 60 °C 水浴条件下反应 20 min, 结束后于冰水浴中冷却 4 min, 继续加入 5 mL 冰醋酸, 混匀, 以齐墩果酸为对照品绘制标准曲线, 采用 UV-VIS 计在 550 nm 处测定吸光值, 计算总三萜含量。

总黄酮含量检测参考文献<sup>[19]</sup>: 分别精密吸取 100 μL CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 于 10 mL 容量瓶中, 加入 5 wt.% 亚硝酸钠 0.2 mL, 摇匀, 放置 6 min, 继续加入 10% 硝酸铝 0.2 mL, 摇匀, 放置 6 min, 最后加入 4 wt.% NaOH 2 mL, 加水定容至刻度, 摇匀, 放置 15 min, 以芦丁为对照品绘制标准曲线, 采用 UV-VIS 计在 510 nm 处测定吸光值, 计算总黄酮含量。

总酚含量检测参考文献<sup>[20]</sup>: 将 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 分别稀释 250 倍, 分别精密吸取稀释液 1 mL, 置 10 mL 量瓶中, 先加水 6 mL, 摇匀, 再加入福林酚试液 B 0.5 mL, 摇匀, 0.5~8 min 内加入 20 wt.% 碳酸钠溶液 1.5 mL, 加水定容至刻度, 摇匀, 于 75 °C 水浴中反应 10 min, 以没食子酸为对照品绘制标准曲线, 采用 UV-VIS 计在 760 nm 处测定吸光值, 计算总酚含量。

DPPH 检测: 参照索莱宝试剂盒说明书测定。将 Vc、CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 离心, 取上清液备用。将 Vc、CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 上清液用提取液稀释成 10、5、2.5、1.25、0.625、0.312 5 μg/mL 的稀释液待用, 分别精密吸取稀释液 10 μL 至反应板, 继续加入 190 μL 的 DPPH 工作液, 涡旋混匀, 室温避光静置 30 min, 于 515 nm 处测定吸光度, 得  $A_{测}$ ; 蒸馏水代替稀释液作为空白对照, 得  $A_{空}$ ; 无水乙醇代替 DPPH 工作液用作自身对照, 得  $A_{照}$ , 计算参考公式 (1)。

$$K = \left(1 - \frac{A_{测} - A_{照}}{A_{空}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中:

$K$ ——DPPH 自由基清除率, %;

$A_{测}$ ——样品组吸光度;

$A_{照}$ ——对照组吸光度;

$A_{空}$ ——空白组吸光度。

-OH 检测: 参照索莱宝试剂盒说明书测定。将 Vc、CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 离心, 取上清液备用。将 Vc、CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 上清液分别稀释成



质量浓度为 100、90、80、70、60、50、40、30、20、10  $\mu\text{g/mL}$  的稀释液待用，分别精密吸取稀释液 1 mL 至试管中，依次加入 1 mL 10 mmol/L 水杨酸溶液，1 mL 10 mmol/L 的硫酸亚铁溶液，最后加入 2 mL 100 mmol/L 的双氧水溶液启动反应，摇匀后，于 510 nm 处测定吸光度值，得  $A_{\text{测}}$ ；蒸馏水代替稀释液作为空白对照，得  $A_{\text{空}}$ ；蒸馏水代替双氧水溶液作为自身对照，得  $A_{\text{照}}$ ，计算参考公式 (1)。

**SOD 检测：**参照索莱宝试剂盒说明书测定。当样品中亚硝酸盐减少时，测定的吸光度低于对照管吸光度，说明含有 SOD，从而测定 SOD 活力。将 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 离心，取上清液备用。精密吸取上清液 0.1 mL 至试管中，按照试剂盒检测说明，依次加入试剂一应用液 1.0 mL，试剂二应用液 0.1 mL，试剂三应用液 0.1 mL，试剂四应用液 0.1 mL，充分摇匀后，置 37  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴 40 min，加入显色剂 2.0 mL，于 560 nm 处测定吸光度值得  $A_{\text{测}}$ ；蒸馏水代替上清液作为对照管，得  $A_{\text{照}}$ ，计算参考公式 (2)。

$$S = \left( \frac{A_{\text{照}} - A_{\text{测}}}{A_{\text{照}}} \right) \div 50\% \times \frac{V_{\text{总}}}{V_{\text{样}}} \times F_{\text{稀}} \quad (2)$$

式中：

$S$ ——SOD 活力，U/mL；

$A_{\text{照}}$ ——对照组吸光度；

$A_{\text{测}}$ ——样品组吸光度；

$V_{\text{总}}$ ——反应液总体积，mL；

$V_{\text{样}}$ ——加入反应体系中的样品体积，mL；

$F_{\text{稀}}$ ——样品稀释倍数。

### 1.3.2 挥发性风味成分测定方法

**样品提取方法：**精密吸取样品 5 mL，加入内标溶液 5  $\mu\text{L}$ （环己酮和壬酸甲酯质量浓度分别为 122.46 mg/mL 和 30.29 mg/mL）于 25 mL 量瓶中，插入固相微萃取采样器，于温度 70  $^{\circ}\text{C}$ 、磁力搅拌 150 r/min 顶空萃取 50 min，移出萃取头并迅速插入气相进样口，250  $^{\circ}\text{C}$  热解析 3 min 进样。

**测定条件<sup>[13]</sup>：**开始温度 42  $^{\circ}\text{C}$ ，停留 2 min；以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ ，以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 300  $^{\circ}\text{C}$ ，总时间 60 min；载气为高纯 99.999% 的 He；流量 1.0 mL/min，柱前压力 16.03 psi，分流比 10:1，溶剂延迟 1 min。离子源为 EI 源，温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ；四极杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ；电子能量 70 eV；发射电流 34.6  $\mu\text{A}$ ；倍增器电压 1 859 V；辅助温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ；扫描质量范围 30~500 u。

**定性方法：**对总离子流图中的色谱峰经质谱计算机数据检索及核对 NIST 20.L 标准质谱图，确定化学成分。

挥发性成分采用内标半定量法<sup>[21,22]</sup>，计算参考公式 (3)：

$$C_2 = \frac{C_1 \times V_1 \times S_2}{V_0 \times S_1} \times 1000 \quad (3)$$

式中：

$C_2$ ——目标化合物质量浓度，mg/L；

$C_1$ ——内标质量浓度，mg/mL；

$V_1$ ——内标体积，mL；

$V_0$ ——样品体积，mL；

$S_2$ ——目标化合物峰面积；

$S_1$ ——内标峰面积。

## 1.4 数据处理

试验数据均为 3 次重复结果的平均值，使用 Origin 2021 进行绘图，SPSS Statistic 17 进行单因素方差分析和  $\text{IC}_{50}$  线性拟合计算，Simca 14.1 进行挥发性成分的 PCA-X 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 功效成分测定结果与分析

分别对 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的功效成分进行测定，结果见图 1。由图可知，CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的维生素 C、总黄酮、总三萜和总酚含量差异显著，CLYZ 中维生素 C、总黄酮、总三萜和总酚含量最高，显著高于 GDHFJ 和 CTFJ，GDHFJ 的维生素 C、总黄酮、总三萜和总酚含量也显著高于 CTFJ；相较于 CLYZ，GDHFJ 和 CTFJ 制备的果醋维生素 C、总黄酮、总三萜和总酚含量均降低，GDHFJ 分别降低 8.77%、1.52%、24.88%、4.47%，CTFJ 分别降低 27.82%、22.77%、45.27%、35.87%，CTFJ 降低的比例比 GDHFJ 降低的比例大。因此，从功效成分保留的角度出发，GDHFJ 比 CTFJ 更能保持刺梨原汁中的功效成分。张珺<sup>[15]</sup>的研究表明，CLYZ 在酿醋过程中维生素 C、总黄酮、总酚含量呈下降趋势；石媛媛等<sup>[13]</sup>的研究表明，CLYZ 在酿醋过程中接种乳酸菌强化发酵能有效保留总多酚和总黄酮含量，本文新增维生素 C 和总三萜的评价研究，结果功效成分变化趋势一致。刺梨原汁在酿醋过程中功能成分有损失，分析原因，可能由于发酵过程中多种微生物协同作用使发酵原料中功

效成分发生转化所致<sup>[23]</sup>。

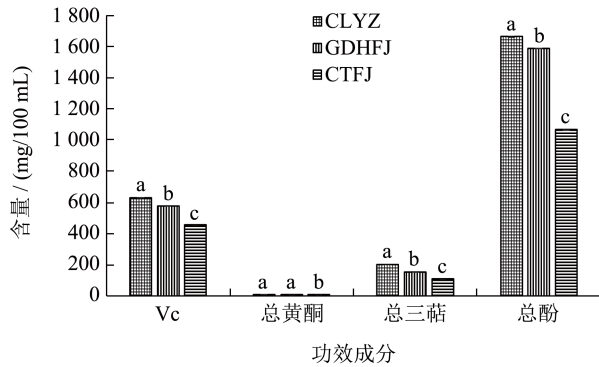


图1 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的功效成分

Fig.1 Efficacy ingredients of CLYZ, GDHFJ and CTFJ

注: 不同小写字母表示组内差异显著 ( $P < 0.05$ )。

## 2.2 抗氧化活性测定结果与分析

### 2.2.1 DPPH自由基清除能力

以维生素 C 为对照, 测试 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的 DPPH 自由基清除能力, 结果见图 2。由图可知, 随着样品浓度的增加, GDHFJ、CTFJ 和 CLYZ 的 DPPH 自由基清除率呈现依次上升的趋势, 高浓度时增长率减缓, 当 GDHFJ、CTFJ 和 CLYZ 质量浓度 2.5  $\mu\text{g/mL}$  时, DPPH·清除率的效果与维生素 C 质量浓度 10  $\mu\text{g/mL}$  时接近, 因此, GDHFJ、CTFJ 和 CLYZ 具有较好的 DPPH·清除率效果; 对曲线进行线性拟合, GDHFJ、CTFJ、CLYZ 和维生素 C 的  $\text{IC}_{50}$  分别为 0.45、1.23、0.67、5.94  $\mu\text{g/mL}$ , 以  $\text{IC}_{50}$  值为指标, DPPH 自由基清除能力大小顺序为: GDHFJ > CLYZ > CTFJ > 维生素 C。

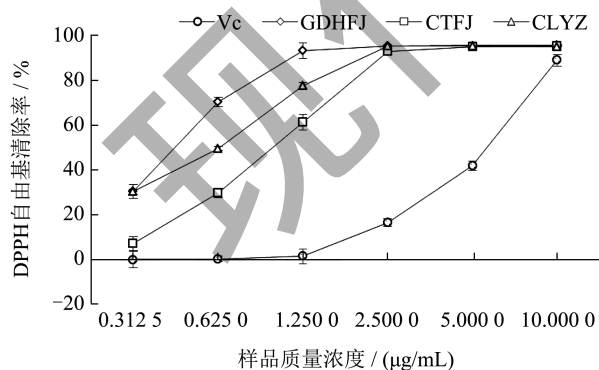


图2 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的 DPPH 自由基清除率

Fig.2 DPPH free radical clearance of CLYZ, GDHFJ and CTFJ

### 2.2.2 羟基自由基的清除能力

以维生素 C 为对照, 测试 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的羟基自由基清除能力, 结果见图 3。由图 3

可知, 维生素 C 羟基自由基清除能力较低, 但随着样品浓度的增加, GDHFJ、CTFJ 和 CLYZ 的羟基自由基清除率呈现依次上升的趋势, 高浓度时增长率减缓, 对曲线进行线性拟合, GDHFJ、CTFJ 和 CLYZ 的  $\text{IC}_{50}$  分别为 25.95、69.39、33.05  $\mu\text{g/mL}$ , 以  $\text{IC}_{50}$  值为指标, 羟基自由基清除能力大小顺序为: GDHFJ > CLYZ > CTFJ > 维生素 C。

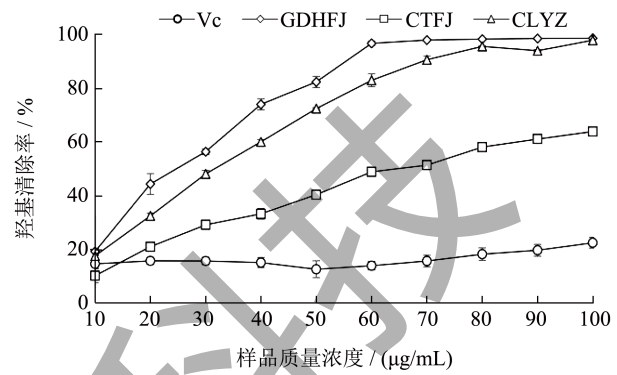


图3 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的羟基自由基清除率

Fig.3 Hydroxyl radical clearance of CLYZ, GDHFJ and CTFJ

### 2.2.3 SOD活力

分别对 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的 SOD 活力进行测试, 结果见图 4, 由图可知, SOD 活力: GDHFJ > CLYZ  $\geq$  CTFJ, 相较于 CLYZ, 混菌固定化发酵制备的果醋 SOD 活性增强, 传统发酵制备的果醋 SOD 活性微有降低, 但差异不显著。因此, 刺梨原汁混菌固定化发酵后, DPPH 自由基清除率、羟基自由基清除率、SOD 活力均增强, 该研究结果与胡萍<sup>[24]</sup>和侯金丽<sup>[25]</sup>的部分研究结果吻合, 即刺梨果醋酿造过程中引入乳酸菌发酵后, DPPH 自由基清除率和羟基自由基清除率增强, 本文新增 SOD 活力的评价研究, 结果抗氧化活性变化趋势一致。

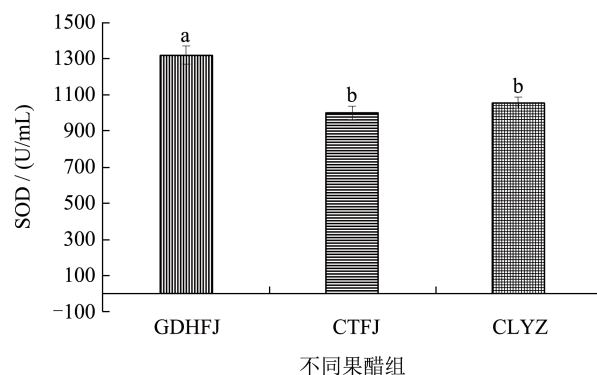


图4 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的 SOD 活力

Fig.4 SOD activity of CLYZ, GDHFJ and CTFJ

### 2.3 挥发性风味成分测定结果与分析

#### 2.3.1 挥发性成分总离子流图

采用固相微萃取技术提取进样后，经过气相-质谱记录分子碎片信息，得到的总离子流图见图5。由图可知，CLYZ、GDHFJ和CTFJ挥发性组分可通过GC-MS很好地分离，且可直观识别刺梨原汁经发酵后，色谱峰数量增多；CTFJ制备的果醋色谱峰数量比GDHFJ制备的果醋多。

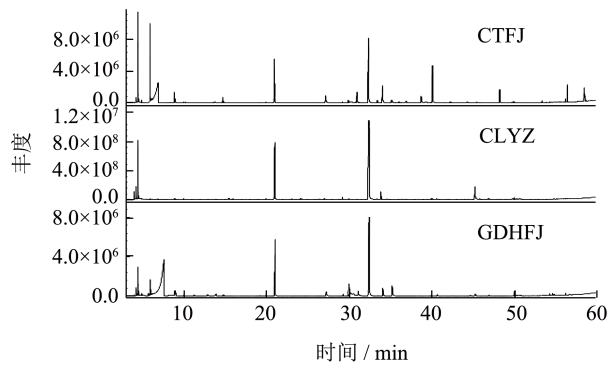


图5 CLYZ、GDHFJ和CTFJ的挥发性成分总离子流图

Fig.5 Total ion flow diagram of volatile components for CLYZ, GDHFJ and CTFJ

#### 2.3.2 挥发性成分检测结果

采用固相微萃取-气质 (SPME-GC-MS) 对CLYZ、GDHFJ和CTFJ进行风味物质测定分析，结果见图6。由图可知，CLYZ、GDHFJ和CTFJ的挥发性成分有醇类、酯类、酸类、酮类、酚类、醛类、烃类及其他类。CLYZ中挥发性成分相对含量较高的是醇类和酮类，分别占70%和8%，GDHFJ中挥发性成分相对含量较高的是酸类、醇类、酚类、酯类，分别占60%、15%、14%、7%，CTFJ中挥发性成分相对含量较高的是酸类、醇类、酯类，分别占

42%、32%、25%，相较于CLYZ，CTFJ果醋制备过程中主要增加了酸类、酯类，GDHFJ果醋制备过程中主要增加了酸类、酚类、酯类，一般酚类物质是产生抗氧化作用的关键物质<sup>[26]</sup>，这可能与GDHFJ抗氧化活性比CLYZ和CTFJ强有关。

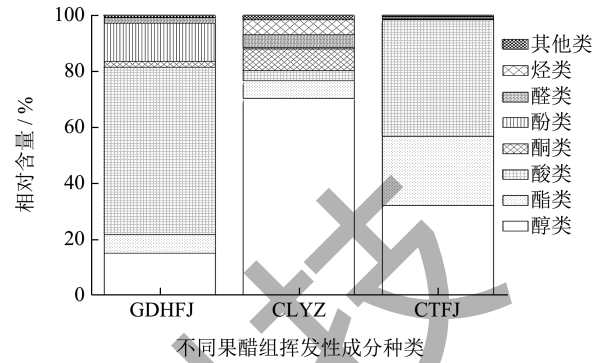


图6 CLYZ、GDHFJ和CTFJ的挥发性成分相对含量

Fig.6 Relative volatile constituents of CLYZ, GDHFJ and CTFJ

由表1可知，CLYZ、GDHFJ和CTFJ分别鉴定出62、73、103种挥发性成分，说明刺梨原汁发酵后风味物质种数增加，风味更为丰富；相较于CLYZ，GDHFJ制备的果醋酯类、酸类和酚类分别增加了8种、5种和4种，CTFJ制备的果醋酯类、酸类和酚类分别增加了46种、4种和1种，说明刺梨原汁在发酵过程中主要增加的物质是酯类、酸类和酚类；CLYZ中挥发性成分含量最高的是醇类，为11.75 mg/L，GDHFJ中挥发性成分含量较高的是酸类、醇类、酚类、酯类，分别为76.82、19.24、17.69、8.64 mg/L，CTFJ中挥发性成分含量较高的是酸类、醇类、酯类，分别为103.29、79.53、60.84 mg/L；CLYZ、GDHFJ和CTFJ中含量最高的酯类、醇类、酸类和醛类分别是乙酸乙酯、乙醇、醋酸和糠醛。

表1 CLYZ、GDHFJ和CTFJ的挥发性成分检测结果

Table 1 Determination of volatile components for CLYZ, GDHFJ and CTFJ

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	RI	含量/(mg/L)		
						CTFJ	CLYZ	GDHFJ
1	4.96	乙酸甲酯	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74	526	1.20 ± 0.39	—	0.56 ± 0.16
2	5.95	乙酸乙酯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	612	29.64 ± 5.16	0.15 ± 0.04	3.93 ± 1.21
3	8.21	乙酸丙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	712	0.12 ± 0.05	—	—
4	9.70	异丁酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	756	0.08 ± 0.01	—	—
5	9.77	乙酸仲丁酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	760	—	—	0.10 ± 0.04
6	10.24	乙酸异丁酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	772	0.30 ± 0.02	0.01 ± 0.01	0.20 ± 0.02
7	11.93	乳酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	118	815	0.57 ± 0.25	—	—

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	RI	含量/(mg/L)		
						CTFJ	CLYZ	GDHFJ
8	13.48	乙酸仲戊酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	849	—	0.06 ± 0.01	—
9	13.49	2- 甲基丁酸乙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	849	0.34 ± 0.21	—	—
10	13.64	异戊酸乙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	853	0.76 ± 0.31	—	—
11	14.74	乙酸异戊酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	876	2.37 ± 0.12	0.02 ± 0.01	0.59 ± 0.18
12	14.87	2- 甲基丁基乙酸酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	879	0.79 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.26 ± 0.08
13	16.97	γ- 丁内酯	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86	916	0.05 ± 0.01	—	0.04 ± 0.01
14	19.35	2- 羟基 -3- 甲基丁酸乙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	146	975	0.13 ± 0.03	—	0.09 ± 0.03
15	20.88	乙酸糠酯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	140	995	—	—	0.11 ± 0.04
16	21.30	(E)-3- 己烯酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	1 006	0.11 ± 0.01	—	—
17	21.38	乙酸叶醇酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142	1 006	0.12 ± 0.04	—	0.19 ± 0.06
18	23.90	糠酸乙酯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	140	1 047	0.07 ± 0.02	—	0.03 ± 0.01
19	24.10	DL-2- 羟基 -4 甲基戊酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	160	1 060	0.11 ± 0.03	—	0.04 ± 0.01
20	26.19	异戊酸异戊酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	1 104	0.07 ± 0.01	—	—
21	27.40	辛酸甲酯	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	1 126	1.22 ± 0.13	—	—
22	29.24	2- 甲基丁基辛酸酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	1 158	0.56 ± 0.02	0.70 ± 0.02	0.65 ± 0.09
23	29.60	苯乙酸甲酯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	1 164	0.31 ± 0.06	—	0.18 ± 0.04
24	29.93	苯甲酸乙酯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	1 172	3.39 ± 0.34	0.02 ± 0.01	—
25	30.20	丁二酸二乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	174	1 181	1.22 ± 0.11	—	1.17 ± 0.30
26	30.99	辛酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	1 196	5.95 ± 0.11	—	—
27	31.21	水杨酸甲酯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152	1 192	0.61 ± 0.06	—	—
28	31.70	醋酸辛酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	1 210	0.10 ± 0.01	—	—
29	33.46	苯乙酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	1 247	0.22 ± 0.02	—	0.02 ± 0.00
30	34.07	乙酸苯乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	1 258	1.53 ± 0.11	—	0.45 ± 0.06
31	34.81	水杨酸乙酯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	1 270	0.01 ± 0.01	—	—
32	35.66	壬酸乙酯	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	1 295	0.04 ± 0.01	—	—
33	36.31	乙酸正壬酯	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	1 309	0.05 ± 0.01	—	—
34	36.94	癸酸甲酯	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186	1 326	0.16 ± 0.02	—	—
35	37.98	辛酸异丁酯	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	1 348	0.02 ± 0.01	—	—
36	38.27	3- 苯丙酸乙酯	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178	1 353	0.02 ± 0.01	—	—
37	40.13	癸酸乙酯	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	1 396	3.34 ± 0.56	0.03 ± 0.02	0.01 ± 0.01
38	41.56	3- 甲基丁基丁二酸乙基酯	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	216	1 436	0.01 ± 0.01	—	—
39	42.17	苯甲酸异戊酯	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	192	1 439	0.03 ± 0.01	—	—
40	42.27	辛酸异戊酯	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214	1 446	0.12 ± 0.03	—	—
41	42.40	正辛酸异戊酯	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214	1 449	0.05 ± 0.01	—	—
42	43.40	肉桂酸乙酯	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	176	1 464	0.08 ± 0.03	—	0.01 ± 0.00
43	45.49	月桂酸甲酯	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214	1 526	0.08 ± 0.02	—	—
44	46.33	癸酸异丁酯	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	1 546	0.03 ± 0.01	—	—
45	48.25	月桂酸乙酯	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	1 594	1.37 ± 0.45	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00
46	49.91	癸酸异戊酯	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	1 645	0.12 ± 0.04	—	—
47	51.95	五甲基呋喃溴酸酯	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242	1 725	0.01 ± 0.01	—	—



续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	RI	含量/(mg/L)		
						CTFJ	CLYZ	GDHFJ
48	53.36	十四酸乙酯	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	1 793	0.14 ± 0.05	—	—
49	54.27	月桂酸异戊酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	1 845	0.06 ± 0.01	—	—
50	54.48	辛酸-2-苯乙酯	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	248	1 851	0.03 ± 0.01	—	—
51	55.05	十五酸乙酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	1 894	0.01 ± 0.01	—	—
52	55.25	(Z)-9-十六烯酸甲酯 / 棕榈油酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	268	1 899	0.02 ± 0.01	—	—
53	55.53	棕榈酸甲酯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	1 926	0.07 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00
54	56.20	顺-9-十六碳烯酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	1 976	0.24 ± 0.09	—	—
55	56.45	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	1 993	1.03 ± 0.38	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00
56	57.65	十七烷酸乙酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	2 092	0.01 ± 0.01	—	—
57	57.72	亚油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	2 093	0.05 ± 0.02	—	—
58	57.81	亚麻酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	2 099	0.04 ± 0.02	—	—
59	58.44	亚油酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	2 160	0.78 ± 0.36	0.01 ± 0.01	—
60	58.48	油酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	2 168	0.29 ± 0.10	0.01 ± 0.01	—
61	58.53	亚麻酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	2 169	0.52 ± 0.22	0.01 ± 0.01	—
62	58.71	十八酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	2 195	0.09 ± 0.04	—	—
63	59.24	16-酸异戊酯	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326	2 263	0.03 ± 0.01	—	—
酯类含量(总计)						60.84	1.05	8.64
1	4.49	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	427	61.63 ± 2.32	10.00 ± 1.84	8.21 ± 0.86
2	5.24	正丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60	556	0.47 ± 0.62	—	—
3	6.19	异丁醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	624	0.94 ± 0.22	0.13 ± 0.03	0.38 ± 0.14
4	7.82	2-戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	703	—	0.02 ± 0.00	0.70 ± 0.28
5	8.89	异戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	736	5.38 ± 1.14	0.33 ± 0.01	2.16 ± 1.11
6	9.01	2-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	739	2.24 ± 0.40	0.23 ± 0.01	1.41 ± 0.50
7	10.93	2,3-丁二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	788	0.50 ± 0.36	—	0.48 ± 0.23
8	11.44	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90	—	0.27 ± 0.01	—	0.12 ± 0.05
9	13.88	(Z)-3-己烯-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	857	—	0.16 ± 0.00	1.22 ± 0.60
10	14.46	正己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	868	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.09 ± 0.05
11	15.96	2-庚醇	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116	900	—	0.33 ± 0.02	0.08 ± 0.03
12	22.66	2-乙基己醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	1 030	—	—	0.03 ± 0.01
13	23.14	苯甲醇	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	1 036	0.22 ± 0.05	—	0.18 ± 0.01
14	24.76	辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	1 070	0.10 ± 0.01	—	0.05 ± 0.04
15	26.28	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1 099	0.05 ± 0.01	0.11 ± 0.01	—
16	26.33	2-壬基醇	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	1 102	—	—	0.09 ± 0.03
17	27.18	苯乙醇	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	1 116	7.49 ± 1.24	0.10 ± 0.03	3.75 ± 0.36
18	29.81	1-壬醇	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	1 173	0.11 ± 0.02	—	—
19	30.35	4-萜烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1 177	—	0.04 ± 0.00	—
20	31.02	α-松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1 189	—	0.10 ± 0.03	—
21	33.37	(Z)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1 240	—	0.04 ± 0.01	0.01 ± 0.00
22	47.24	橙花叔醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1 544	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.00	—



续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	RI	含量/(mg/L)		
						CTFJ	CLYZ	GDHFJ
23	49.72	檜[果]醇/刺柏烯醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1 617	0.05 ± 0.02	—	—
24	50.00	γ-桉叶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1 631	—	0.07 ± 0.01	0.25 ± 0.01
25	50.66	α-桉叶醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	1 653	—	0.05 ± 0.00	0.04 ± 0.00
醇类含量(总计)						79.53	11.75	19.24
1	6.82	醋酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60	610	98.75 ± 3.95	0.21 ± 0.09	69.25 ± 2.47
2	10.07	异丁酸	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	765	0.32 ± 0.11	—	0.28 ± 0.04
3	13.88	异戊酸	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	850	1.29 ± 0.16	—	1.35 ± 0.41
4	14.25	2-甲基丁酸	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	861	0.40 ± 0.04	—	0.48 ± 0.06
5	20.60	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	990	—	—	0.26 ± 0.15
6	24.14	2,3-丁烷二醇二醋酸	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	174	1 078	—	0.39 ± 0.04	—
7	30.39	辛酸	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	1 180	2.03 ± 0.82	—	5.17 ± 1.35
8	39.42	正癸酸	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	1 372	0.51 ± 0.24	—	0.03 ± 0.03
酸类含量(总计)						103.29	0.60	76.82
1	4.76	丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	487	—	—	0.36 ± 0.14
2	7.49	2-戊酮	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	685	—	0.10 ± 0.01	1.01 ± 0.51
3	8.49	3-羟基-2-丁酮	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	713	0.30 ± 0.03	—	1.10 ± 0.25
4	15.45	2-庚酮	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	891	—	0.44 ± 0.04	—
5	20.41	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	986	—	0.12 ± 0.01	—
6	24.30	4-甲氧基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	142	1 057	—	0.51 ± 0.09	0.10 ± 0.02
7	24.74	苯乙酮	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	1 066	—	0.10 ± 0.01	—
8	28.61	4-氧代异佛尔酮	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	152	1 145	—	0.03 ± 0.01	—
9	36.76	4'-羟基-2'-甲基苯乙酮	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	—	—	—	0.01 ± 0.00
10	42.65	香叶基丙酮	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	1 453	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.02 ± 0.01
11	53.44	圆柚酮	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	1 809	—	0.01 ± 0.00	—
酮类含量(总计)						0.33	1.31	2.58
1	15.57	苯乙烯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104	893	0.04 ± 0.01	0.54 ± 0.03	—
2	22.62	双戊烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1 031	0.06 ± 0.01	—	—
3	23.55	α-罗勒烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1 048	—	0.15 ± 0.01	—
4	24.18	γ-松油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1 060	0.05 ± 0.01	—	—
5	36.12	茶香螺烷	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	194	1 302	0.03 ± 0.01	—	—
6	41.70	石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1 419	—	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.01
7	43.13	律草烯/蛇麻烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1 454	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	—
8	44.33	γ-瑟林烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1 479	0.08 ± 0.01	0.03 ± 0.01	—
9	44.51	β-瑟林烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1 486	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.00	—
10	44.74	瓦伦烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1 492	0.01 ± 0.01	—	—
11	45.84	Δ-杜松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1 524	0.07 ± 0.02	0.05 ± 0.02	—
12	46.76	α-二去氢菖蒲烯	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	200	1 542	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	—
13	46.90	榄香素	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208	1 554	—	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.01
烯烃类含量(总计)						0.38	0.87	0.10

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	分子量	RI	含量/(mg/L)		
						CTFJ	CLYZ	GDHFJ
1	12.88	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	833	0.30 ± 0.09	0.33 ± 0.03	1.53 ± 0.32
2	19.17	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	962	0.48 ± 0.09	0.08 ± 0.03	0.37 ± 0.07
3	23.54	苯乙醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120	1 045	0.10 ± 0.03	—	0.06 ± 0.01
4	26.44	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	1 104	0.18 ± 0.01	0.28 ± 0.05	0.17 ± 0.04
5	31.47	癸醛	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	1 206	—	0.08 ± 0.02	0.23 ± 0.05
6	54.32	(4E,8E)-5,9,13-三甲基十四碳-4,8,12-三烯醛	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O	248	1 847	—	—	0.05 ± 0.02
醛类含量(总计)						1.07	0.77	2.41
1	25.43	对甲基苯酚	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	1 077	—	—	0.04 ± 0.02
2	29.99	4-乙基苯酚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	1 169	—	—	13.43 ± 2.32
3	31.13	2-甲氧基-4-甲基苯酚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	138	1 193	—	—	3.48 ± 0.63
4	35.17	4-乙基-2-甲氧基苯酚	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	152	1 282	0.28 ± 0.04	—	0.72 ± 0.05
5	38.76	丁香酚	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	1 358	0.88 ± 0.18	—	0.02 ± 0.00
6	40.64	甲基丁香酚	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178	1 403	—	0.07 ± 0.01	—
酚类含量(总计)						1.16	0.07	17.69
1	26.11	十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	1 100	—	0.02 ± 0.00	—
2	48.45	正十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	1 800	—	—	0.01 ± 0.00
3	55.11	正十九烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	1 900	—	0.01 ± 0.00	—
4	57.69	正二十一烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	2 100	—	0.01 ± 0.00	—
烷烃类含量(总计)						0.00	0.03	0.01
1	4.90	二甲基硫	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	62	520	—	0.19 ± 0.02	0.51 ± 0.12
2	10.08	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92	763	—	0.03 ± 0.01	—
3	16.66	2-乙酰基呋喃	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110	911	—	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.03
4	18.83	1,1,2,3-四甲基环己烷	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	958	—	0.02 ± 0.00	—
5	22.42	4-异丙基甲苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	1 025	0.08 ± 0.03	—	—
6	25.54	2-(呋喃-2-基甲基)呋喃	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	148	1 090	—	—	0.03 ± 0.00
7	30.76	萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	1 182	0.77 ± 0.09	—	0.52 ± 0.35
8	36.05	2-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	1 297	0.15 ± 0.03	0.01 ± 0.00	0.01 ± 0.00
9	36.86	1-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	1 307	0.05 ± 0.01	—	0.02 ± 0.00
其它类含量(总计)						1.06	0.27	1.13

注：“—”：未检出。

### 2.3.3 挥发性成分OAV分析

OAV 是挥发性组分的浓度与感官阈值的比值，通常当 OAV ≥ 1 时，表明该物质对整体风味具有贡献，定为关键化合物；0.1 ≤ OAV < 1，说明该物质对总体风味有修饰作用，定为修饰性风味化合物；OAV < 0.1，说明该物质对总体风味无显著影响，定为潜在风味化合物<sup>[27]</sup>。如表 2 所示，CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 中关键挥发性物质共有 36 种，其中 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的关键风味化合物分别为 9、21、26 种；除了未查询到阈值的化合物，

CLYZ 的关键风味化合物有二甲基硫、壬醛、芳樟醇、苯乙烯、乙酸异戊酯、2-庚醇、苯乙醇、异戊醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮，GDHFJ 与 CLYZ 共有的关键风味化合物有 6 种，分别是二甲基硫、壬醛、乙酸异戊酯、2-庚醇、苯乙醇、异戊醇；CTFJ 与 CLYZ 共有的关键风味化合物有 6 种，分别是壬醛、芳樟醇、苯乙烯、乙酸异戊酯、苯乙醇、异戊醇；CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 共有的关键风味化合物有 4 种，分别是壬醛、乙酸异戊酯、苯乙醇、异戊醇。

表 2 CLYZ、GDHFJ和CTFJ的OAV分析  
Table 2 OAV analysis of CLYZ, GDHFJ and CTFJ

序号	化合物名称	阈值/(mg/kg)	OAV		
			CTFJ	CLYZ	GDHFJ
1	乙酸乙酯	7.5	3.95	0.02	0.52
2	异丁酸乙酯	0.000 1	870.00	—	—
3	2- 甲基丁酸乙酯	0.004~0.007	86.00~49.14	—	—
4	异戊酸乙酯	0.000 2	3 780.00	—	—
5	乙酸异戊酯	0.003	790.00	6.33	198.00
6	乙酸叶醇酯	0.012 1	9.84	—	15.37
7	辛酸甲酯	0.5	2.43	—	—
8	苯乙酸甲酯	0.1	3.12	—	1.81
9	苯乙酸乙酯	0.1~1.0	0.22~2.23	—	0.02~0.23
10	乙酸苯乙酯	0.02	76.35	—	22.50
11	3- 苯丙酸乙酯	0.001 6	12.50	—	—
12	肉桂酸乙酯	0.000 06	1 366.67	—	166.67
13	月桂酸乙酯	0.33	4.16	0.03	0.02
14	乙醇	53	1.16	0.19	0.16
15	异戊醇	0.25	21.50	1.33	8.64
16	(Z)-3- 己烯 -1- 醇	0.4	—	0.40	3.06
17	2- 庚醇	0.1	—	3.34	0.810
18	芳樟醇	0.001 5	36.00	74.00	—
19	苯乙醇	0.045	166.33	2.22	83.27
20	1- 壬醇	0.002	55.50	—	—
21	醋酸	6	16.46	0.04	11.54
22	辛酸	5	0.41	—	1.03
23	2- 戊酮	0.4	—	0.25	2.51
24	6- 甲基 -5- 庚烯 -2- 酮	0.1~1	—	0.12~1.22	—
25	香叶基丙酮	0.01~0.1	0.34~3.40	0.07~0.70	0.15~1.50
26	二甲基硫	0.002	—	94.00	256.00
27	萘	0.05	15.48	—	10.30
28	对甲基苯酚	0.002	—	—	19.00
29	4- 乙基苯酚	0.13	—	—	103.33
30	4- 甲基 - 愈创木酚	0.03	—	—	116.10
31	丁香酚	0.001	880.00	—	15.00
32	苯乙烯	0.022	1.96	24.50	—
33	双戊烯	0.034	1.65	—	—
34	苯甲醛	0.3	1.61	0.28	1.23
35	苯乙醛	0.009	11.00	—	6.44
36	壬醛	0.003 5	51.43	79.43	48.57

注：“—”未检出；气味阈值来自于<sup>[28]</sup>，表中仅列出 OAV 大于等于 1 的风味物质。

### 2.3.4 挥发性成分PCA-X分析

用 Simca 14.1 对 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 进行主成分分析 (PCA-X), 结果如图 7 所示, Hotelling 图显示样品均处于 95% 置信区间内, 第一主成分和第二主成分方差贡献率分别为 63.80% 和 28.70%, 累计方差贡献率达到 92.50%, 表明该模型能充分反映 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的总体特征。在 PCA 分析图中, 样品之间距离近代表差异小, 距离远代表差异明显<sup>[29,30]</sup>。从样品的聚集、离散程度来看, CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 分别在不同的象限, 说明他们的挥发性风味物质组成有差异; 从距离来看, GDHFJ 与 CLYZ 的距离小于 CTFJ 与 CLYZ 的距离, 说明 GDHFJ 与 CLYZ 的风味物质差异更小。

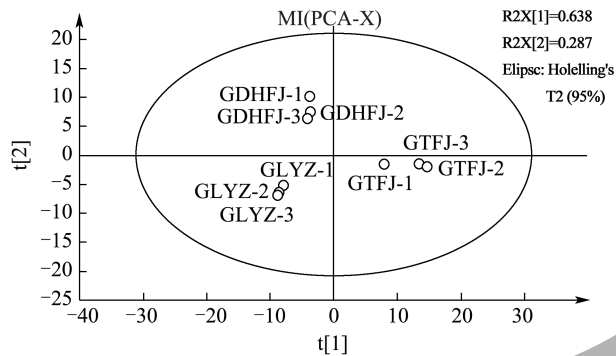


图 7 CLYZ、GDHFJ 和 CTFJ 的挥发性成分 PCA-X 分析

Fig.7 Volatile components of CLYZ, GDHFJ and CTFJ were analyzed by PCA-X

## 3 结论

本研究中混菌固定化果醋是采用酵母菌、醋酸杆菌、植物乳杆菌一步菌种发酵而成的果醋, 研究结果显示, 相较于刺梨原汁, 混菌固定化果醋和传统发酵果醋中的功效成分均降低, 混菌固定化果醋中的抗氧化能力增强, 传统发酵果醋中的抗氧化能力降低, 香气检测结果显示, 刺梨原汁中香气成分以醇类为主, 传统发酵果醋以酸类、醇类、酯类为主, 混菌固定化发酵果醋以酸类、醇类、酚类为主, 其中酚类成分增加了近 250 倍 (刺梨原汁中酚类总含量为 0.07 mg/L, 混菌固定化发酵果醋中酚类总含量为 17.69 mg/L), 一般酚类是抗氧化作用的关键物质, 这可能与混菌固定化果醋虽然功效成分降低, 但抗氧化能力增强有关。PCA-X 分析显示, GDHFJ 与 CLYZ 的风味物质组成差异更小。因此, 混菌固定化发酵果醋比传统方法发酵果醋更能保持刺梨原汁中的功效成分、抗氧化活性和香气物质, 在刺梨原

汁酿醋过程中采用混菌固定化发酵方法添加植物乳杆菌参与刺梨果醋的发酵, 形成多菌系共同发酵的刺梨果醋, 一方面有助于丰富刺梨果醋风味、提升其营养品质和抗氧化活力, 另一方面简化了刺梨果醋的发酵工艺流程。下一步将对传统发酵果醋、刺梨混菌固定化发酵果醋功效进行进一步研究, 旨在为刺梨果醋新发酵方法的开发奠定基础。

## 参考文献

- [1] XU F Y, ZHU Y P, LU M T, et al. Exploring the mechanism of browning of *Rosa roxburghii* juice based on nontargeted metabolomics [J]. Journal of Food Science, 2023, 8(5): 1835-1848.
- [2] WANG H, CHEN Z J, WANG M, et al. The effect of polyphenol extract from *Rosa roxburghii* fruit on plasma metabolome and gut microbiota in type 2 diabetic mice [J]. Foods, 2022, 11(12): 1747-1752.
- [3] LIU M H, ZHANG Q, ZHANG Y H, et al. Chemical analysis of dietary constituents in *Rosa roxburghii* and rosasterilisfruits [J]. Molecules, 2016, 1(9): 1204-1225.
- [4] WU H Y, LI M M, YANG X R, et al. Extraction optimization, physicochemical properties and antioxidant and hypoglycemic activities of polysaccharides from roxburgh rose (*Rosa roxburghii* Tratt.) leaves [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 165(Pt A): 517-529.
- [5] 唐健波, 吕都, 潘牧, 等. 刺梨水溶性多糖提取工艺优化及其抗肿瘤活性评价 [J]. 食品科技, 2021, 46(7): 185-193.
- [6] SU J, FU X, HUANG Q, et al. Phytochemical profile, bioactivity and prebiotic potential of bound polyphenols released from *Rosa roxburghii* fruit pomace dietary fiber during *in vitro* digestion and fermentation [J]. Food & Function, 2022, 3(17): 8880-8891.
- [7] BOUNIHI A, BITAM A, BOUAZZA A, et al. Fruit vinegars attenuate cardiac injury via anti-inflammatory and anti-adiposity actions in high-fat diet-induced obese rats [J]. Pharmaceutical Biology, 2017, 55(1): 43-52.
- [8] 柴华, 张亚鹏. 刺梨果醋的酿造工艺: 中国, CN201810880627.9[P]. 2018-8-4.
- [9] HAMMOUDA MB, CASTRO R, DURAN-GUERRERO E, et al. Vinegar production via spontaneous fermentation of different prickly pear fruit matrices: changes in chemical composition and biological activities [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(11): 5221-5230.
- [10] ES-SBATA I, CASTRO R, ZOUHAIR R, et al. Effect of the type of acetic fermentation process on the chemical composition of prickly pear vinegar (*Opuntia ficus-indica*) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2023, 103(1): 264-272.



- [11] 刘若辰.食醋的挥发性成分快速检测及香气分析[D].天津:天津商业大学,2022.
- [12] 荣智兴.固定化发酵条件下蓝莓果醋加工工艺研究[D].浙江:浙江工商大学,2014.
- [13] 石媛媛,胡萍,张珺,等.乳酸菌强化发酵对刺梨果醋风味品质的影响[J].食品与发酵科技,2022,58(2):22-30.
- [14] 胡萍,张珺,石媛媛,等.一种混菌复合发酵刺梨果醋的制备方法:中国,202111501053[P].2021-12-9.
- [15] 张珺.刺梨果醋混菌复合发酵工艺及其功能性研究[D].贵州:贵州大学,2021.
- [16] 王瑜,李稳新,杨小生,等.一种刺梨酵素化果醋及其制备工艺与应用:中国,CN115491280A[P].2022-12-20.
- [17] 代甜甜,陈晓靓,吴娜怡郁,等.分光光度法快速测定鲜果刺梨Vc的含量[J].广州化工,2017,44(4):79-85.
- [18] 祝朋玲,张静,李思雨,等.大孔树脂纯化灵芝子实体和孢子粉中总三萜[J].食品研究与开发,2023,44(4):79-85.
- [19] XU Z K, YIN H M, LI F, et al. Determination of flavonoids constituents in epimedium total flavone capsule and research on its anti-osteoporosis activity [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2018, 3(15): 3140-3144.
- [20] AINSWORTH E A, GILLESPIE K M. Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin-ciocalteu reagent [J]. Nature Protocols, 2007, 2(4): 875-877.
- [21] MCCORD J, NEWTON S, STRYNAR M. Validation of quantitative measurements and semi-quantitative estimates of emerging perfluoroethercarboxylic acids (PFECAs) and hexfluoropropylene oxide acids (HFPOAs) [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1551: 52-58.
- [22] RUIZ-HERNANDEZ V, ROCA M J, EGEA-CORTINES M, et al. A comparison of semi-quantitative methods suitable for establishing volatile profiles [J]. Plant Methods, 2018, 14: 67-82.
- [23] PHAN A D T, WILLIAMS B A, NETZEL G, et al. Independent fermentation and metabolism of dietary polyphenols associated with a plant cell wall model [J]. Food & Function, 2020, 11(3): 2218-2230.
- [24] 胡萍.乳酸菌发酵刺梨汁对小鼠免疫力及肠道微生态影响的研究[D].贵阳:贵州大学,2021.
- [25] 侯金丽.刺梨植物乳杆菌发酵饮料的研制及其抗氧化作用[J].食品科技,2022,47(2):140-146.
- [26] PALMERI R, PARAFATI L, RESTUCCIA C, et al, Application of prickly pear fruit extract to improve domestic shelf life, quality and microbial safety of sliced beef [J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 118: 355-360.
- [27] 李钰芳,施娅楠,李祥,等.传统工艺下发酵时间对大河乌猪火腿挥发性风味物质的影响[J].食品与发酵工业, 2022,48(6):160-167.
- [28] 里奥·范·海默特著,刘强,等译.化合物香味阈值汇编[M].北京:科学出版社有限责任公司,2015,8.
- [29] ZHAO F, CHEN M J, JIN S, et al. Macro-composition quantification combined with metabolomics analysis uncovered key dynamic chemical changes of aging white tea [J]. Food Chemistry, 2022, 366: 130593-130602.
- [30] 梁子钧,俞滢,张磊,等.基于HS-SPME-GC-MS分析茶树新品系‘白云0492’白茶香气特征成分[J].食品科学, 2023,44(22):313-321.